Ueber eine Kondensation

von

Diazobenzolimid mit Malonsäureester

und

mit Oxalessigester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Ernst Eberhardt

aus Hirsau.

Tübingen

Verlag von Franz Pietzcker

1903.

Von der Fakultät angenommen am 2. Mai 1903.

Druck von O. Riecker's Buchdruckerei (Inh.: A. & S. Weil) in Tübingen.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. O. Dimroth ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. Dimroth für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie dem Vorstand des hiesigen Laboratoriums, Herrn Professor Dr. W. Wislicenus meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0137

Theoretischer Teil.

In der bis jetzt noch wenig untersuchten Reihe des 1.2.3-Triazols sind die Azimidoverbindungen die am längsten bekannten Abkömmlinge. Es sind dies die Benzoderivate des Triazols, von denen man durch Sprengung des Benzolkerns zu den einfacheren Derivaten gelangt.

So erhielt Bladin[1]) durch Oxydation des Azimidotoluols eine 1.2.3-Triazol-4.5-dicarbonsäure. Dieselbe Säure erhielt Zincke[2]) aus der Azimidobenzoësäure durch Oxydation; die Triazolmonocarbonsäure durch Abbau des Azimidoaminobenzols[3]).

Auf direktem Weg gelangte Michaël[4]) zu Derivaten des N-Phenyl-1.2.3-Triazols durch eine Synthese aus Diazobenzolimid und Säuren mit Acetylenbindung. Er erhielt aus Diazobenzolimid und Acetylendicarbonsäure die 1-Phenyl-1.2.3.triazol-4.5-dicarbonsäure, mit Phenylpropiolsäureester nach derselben Synthese eine Diphenyltriazolcarbonsäure.

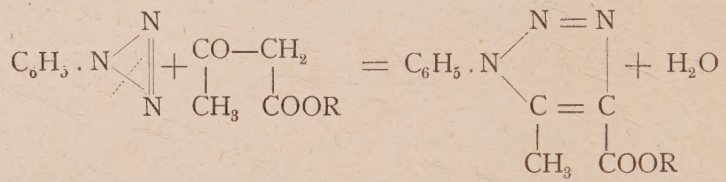
Die Phenyltriazoldicarbonsäure hat später auch Zincke[5]) aus dem Phenylazimidoaminobenzol durch Oxydation gewonnen.

Vor kurzem hat nun O. Dimroth[6]) eine Synthese gefunden, durch die man äusserst leicht zu verschiedenen Derivaten des 1-Phenyl-1.2.3-triazols gelangen kann. Durch

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26.** 545. 2736. [1893.]
[2]) Ann. d. Chem. **291.** 320.
[3]) Ann. d. Chem. **311.** 317.
[4]) Journ. pr. Ch. [2] **48.** 94 u. Am. chem. Journ. **20.** 383.
[5]) Ann. d. Chem. **313.** 291.
[6]) Ber. **35.** 1029.

Kondensation von Acetessigester mit Diazobenzolimid in Gegenwart von Natriumäthylat erhielt er die 1-Phenyl-1.2.3-triazol-5-methyl-4-carbonsäure. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liess sich diese Säure in eine Phenyltriazoldicarbonsäure überführen, welche sich identisch erwies mit der von Michaël und von Zincke dargestellten Dicarbonsäure (s. oben).

Durch Abspaltung der Carboxylgruppen erhielt Dimroth das schon von Michaël[1]) und auch von Zincke[2]) beschriebene 1-Phenyl-1.2.3-triazol und schliesslich durch Abbau des Phenylrestes aus diesem das einfache Triazol.

Obige Synthese lässt sich auch mit andern β-Ketosäureestern ausführen. Kondensiert man Oxalessigester mit Diazobenzolimid, so erhält man, wie zu erwarten, die 1-Phenyl-1.2.3-triazol-4.5-dicarbonsäure.

Es hat sich ferner gezeigt, dass auch Malonsäureester mit Diazobenzolimid reagiert. Dabei bildet sich unter Austritt von einem Molekül Alkohol ein Oxyderivat des Phenyltriazols.

Diese beiden Reaktionen sind Gegenstand vorliegender Untersuchungen.

Die

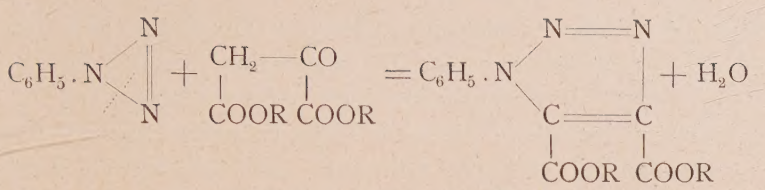
Kondensation von Oxalessigester mit Diazobenzolimid

verläuft ganz analog der des Acetessigesters nach folgender Gleichung:

---

[1]) Am. chem. Journ. **20.** 383.

[2]) Ann. d. Chem. **313.** 294.



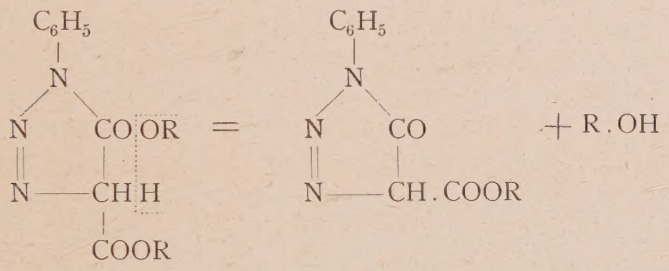
Man erhält die 1-Phenyl-1.2.3-triazol-4.5-dicarbonsäure, welche mit der oben erwähnten, von Michaël dargestellten identifiziert wurde.

Für die

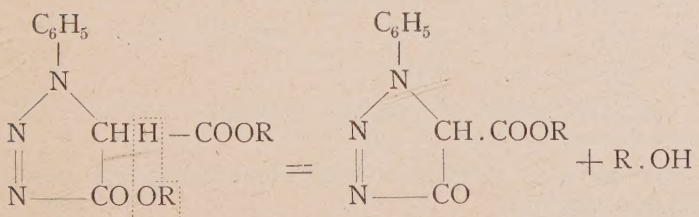
Kondensation von Malonester mit Diazobenzolimid

sind zwei Möglichkeiten vorhanden, unter der Voraussetzung, dass der Stickstoffring des Diazobenzolimids ebenso wie bei der Acetessigesterkondensation an einer einfachen Bindung gesprengt wird. Dieselben kommen in den beiden folgenden Formeln zum Ausdruck:

I.



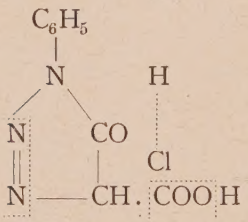
II.



Im ersten Fall würde eine 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäure, im zweiten Fall eine 1-Phenyl-4-triazolon-5-carbonsäure,

bezw. deren Ester, entstehen. Nach Analogie der Reaktion zwischen Acetessigester und Diazobenzolimid ist obige Reaktion nach I zu formulieren. Der Acetessigester reagierte nämlich in der Weise, dass die Methylengruppe sich an das endständige Stickstoffatom anlagerte. (Siehe die Formel S. 6.) Ebenso wird nun, wie man wohl annehmen darf, auch beim Malonester die Methylengruppe sich an das endständige Stickstoffatom anlagern. Es wird demnach das entstandene Produkt ein 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester sein. Einen Beweis für die Berechtigung dieser Annahme liefern die später zu besprechenden Spaltungsprodukte der Oxytriazolderivate, von denen eines hier kurz angeführt sein soll.

Die aus dem oben formulierten 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester durch Verseifung erhaltene Säure spaltet beim Kochen in Salzsäure Kohlendioxyd und Stickstoff ab und bildet unter Anlagerung von Salzsäure das Anilid der Chloressigsäure:



$= CH_2Cl.CONHC_6H_5 + CO_2 + N_2$

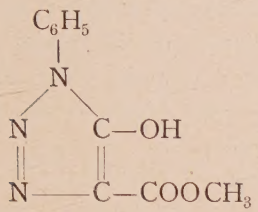
Dies ist aber nur nach Formel I möglich, womit die Structur dieser Oxytriazolderivate bewiesen ist.

Der Phenyltriazoloncarbonsäureester zeigt einen bemerkenswerten Fall von Desmotropie. Es lässt sich in 2 Isomeren fassen, einer farblosen, alkalilöslichen und einer gelben in Alkalien unlöslichen Form.

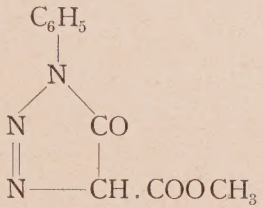
Ohne Zweifel liegen hier Keto-Enol-desmotrope Formen vor[1]); die farblose Form giebt nämlich, zum Unterschied von der gelben die für Enolformen charakteristische Eisenchloridreaktion.

[1]) Beim Methylester sind beide Formen stabil; beim Aethylester nur die Ketoform; die Enolform konnte nicht untersucht werden.

Den beiden Formen wären demnach folgende Formeln zu erteilen:

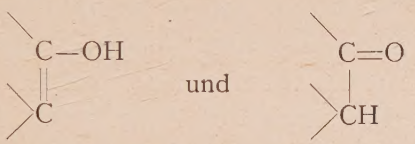


Enolform.



Ketoform.

Es handelt sich also um eine Desmotropie zwischen den beiden Atomgruppen



Die Tautomerieerscheinung bei dieser Klasse von Verbindungen, den β-Ketoverbindungen, ist nun von besonderem Interesse und auch am genauesten untersucht. Es sind hier mehrere Fälle bekannt, in denen es gelungen ist, die desmotropen Formen zu isolieren.

In seinem Vortrag über »Tautomerie« giebt W. Wislicenus[1]) eine übersichtliche Zusammenstellung der bis dahin bekannten, in diese Gruppe gehörigen Desmotropifälle.

Es sind dort angeführt: das Acetyldibenzoylmethan, das Tribenzoylmethan und die Mesityloxydoxalester von Claisen[2]);

die Formylphenylessigester von W. Wislicenus[3]);

die Diacetbernsteinsäureester von Knorr[4]);

---

[1]) Sammlung ehem. Vorträge Band II. S. 228. Verlag von F. Enke, Stuttgart.

[2]) Ann. der Chem. **291.** 25. **277.** 162.
Ber. **27,** 114.

[3]) Ann. d. Chem. **291.** 147. **312.** 34—64.
Siehe auch Ber. **32.** 2837.

[4]) Ann. d. Chem. **293.** 70. **306,** 332. Ber. **30.** 2387.

ein Cyclomethylhexenoncarbonsäureester von J. Wislicenus[1]);

und das Phenylnitromethan von Hantzsch und Schultze[2]).

Bei dem dort ebenfalls angeführten Dioxypyridindicarbonsäureester von Guthzeit[3]) scheint es sich nach den Untersuchungen von G. Errera[4]) nicht um Umlagerung keto-enol-desmotroper Formen zu handeln.

Ebenso ist beim Dibenzoylmethan von J. Wislicenus noch nicht endgültig festgestellt, ob die beiden Isomeren als Keto- und Enolform zu betrachten sind[5]).

Diesen Desmotropiefällen sind nun einige weitere anzuschliessen, die inzwischen aufgefunden wurden.

Beim Acetessigester hat R. Schiff[6]) mit Hilfe der Benzalanilinverbindung eine Fixierung der desmotropen Formen versucht, und auch Isomere erhalten; ebenso beim Acetondicarbonsäureester, beim Acetylaceton, Benzoylaceton und anderen. Jedoch scheinen diese Verhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt zu sein[7]).

In ähnlicher Weise erhielt auch Francis E. Francis[8]) isomere Anlagerungsprodukte von Benzalanilin an Dibenzylketon und Desoxybenzoïn.

---

[1]) Ber. **30.** 639.

[2]) Ber. **29.** 699. 2251. Von grosser Wichtigkeit für die Tautomeriefrage sind auch die neueren Untersuchungen von Hantzsch über die Konstitutionsbestimmung tautomerer Körper:
Ber. **32.** 575. 1723. 3066–3148. **33.** 35.
„ **35.** 226. u. ff.

[3]) Ber. **26.** 2795. Ann. d. Chem. **285.** 35.

[4]) Ber. **34.** 3700.

[5]) Ann. d. Chem. **308.** 219.

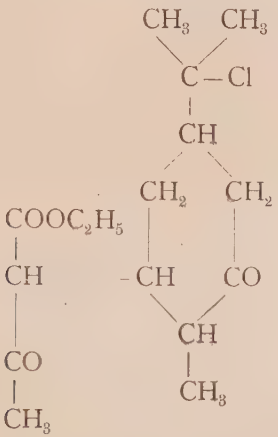
[6]) Ber. **31.** 205. 601. 1304. 1388.

[7]) Vergl. darüber Rabe, Ber. **35.** 3947.
R. Schiff, Ber. **35.** 4352; Biltz, Ber. **35.** 4438 und Francis E. Francis, Ber. **36.** 937.

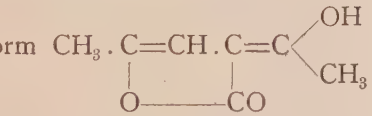
[8]) Chem. Soc. **75.** 865. Centralblatt 99 II. 664.
„ „ **77.** 1191. „ 00 II. 971.
„ „ **81.** 441. 956.

Dagegen ist es P. Rabe[1]) gelungen, die Methyliden- und die Benzylidenbisacetessigester in mehreren desmotropisomeren Formen darzustellen.

Ausserdem hat Rabe[2]) das von H. Goldschmidt und E. Kisser[3]) durch Anlagerung von Salzsäure und Acetessigester an Carvon dargestellte Produkt in 2 desmotropisomeren Formen erhalten. Die Ketoform

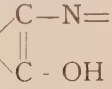
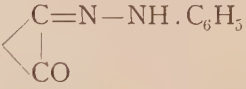


kann mit Hilfe des Natriumsalzes in eine ölige Enolform verwandelt werden, die sich allmählich wieder in die feste Ketoform umlagert.

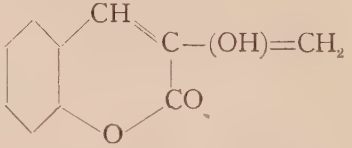
Ferner fanden Knorr und Caspari[4]) eine Desmotropie beim α-2-Angelikalaeton. Dasselbe tritt in 2 Formen auf: die Enolform  bildet ein Natriumsalz und giebt eine Eisenchloridreaktion. Beim Kochen mit Wasser geht sie in die Ketoform

[1]) Ber. **32.** 84. Ann. d. Chem. **313.** 162; **323.** 83.
[2]) Ber. **32.** 84 und **36.** 234.
[3]) Ber. **20.** 489.
[4]) Ann. d. Chem. **303.** 134.

über, die mit Natrium wieder in die Enolform zurückverwandelt werden kann.

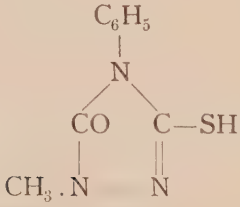
Das Methylenphenylhydrazon des Camphers erhielt Betti[1]) aus der Camphocarbonsäure in 2 isomeren Formen: die Enolform C_8H_{14}  lässt sich durch Piperidin in die Ketoform C_8H_{14}  verwandeln, die beim Umkrystallisieren wieder in die Enolform übergeht.

Ein Desmotropiefall zwischen Acetyl- und Oxyvinilgruppen ist von O. Widmann[2]) beim Acetylcumarin beobachtet worden. Dieses geht beim Auflösen in Alkali in die Enolform, das Oxyvinylcumarin

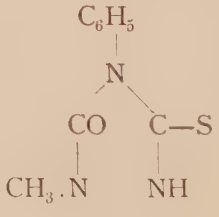


über und kann daraus als solches isoliert werden. Beim Erwärmen der Lösung fällt es in der Ketoform, als Acetylcumarin, wieder aus.

Ein Beispiel von Desmotropie bei Triazolderivaten ist das von Marckwald und Sedlaczek[3]) dargestellte Phenylmethylthiourazol, welches in zwei Formen auftritt. Für dieselben haben Marckwald und Sedlaczek die beiden Formeln

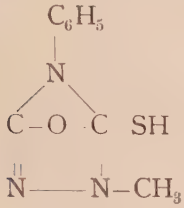


und

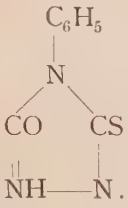


[1]) Ber. **32.** 1995.
[2]) Ber. **35.** 1153.
[3]) Ber. **29.** 2920.

aufgestellt, während ihnen nach Untersuchungen von M. Busch und H. Walter[1]) die Konstitution

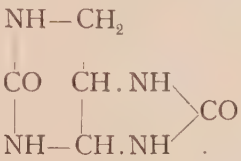


und

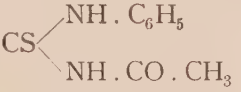


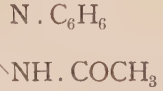
zukommt.

Bei einem Reduktionsprodukt der Harnsäure beobachtete Tafel[2]) eine Desmotropieerscheinung. Dieses Produkt, dem Tafel die Bezeichnung »Puron« giebt, hat die Formel



Welche Formel dem »Isopuron«, das zugleich die Eigenschaften einer Base und einer Säure zeigt, zu erteilen ist, ist noch nicht festgestellt.

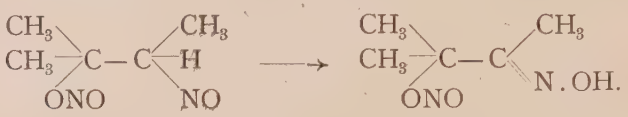
Einen weiteren Fall von Desmotropie hat A. Hugershoff[3]) bei Acetylderivaten aromatischer Thioharnstoffe festgestellt. So erhielt er das Acetylphenylthiocarbamid in 2 Formen: einer labilen Konstitution 

und einer stabilen:  .

Zu erwähnen sind ferner noch: die Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit von J. Schmidt[4]). Diese wird

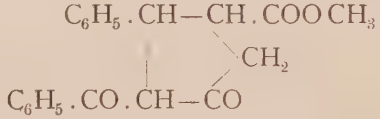
[1]) Ber. **35.** 974.
[2]) Ber. **34.** 260.
[3]) Ber. **32.** 3649. **33.** 3029. **34.** 3136.
[4]) Ber. **35.** 2325.

beim Behandeln mit Alkalien in ein isomeres Oxim umgelagert, im Sinne der beiden Formeln



Jedoch sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen [1]).

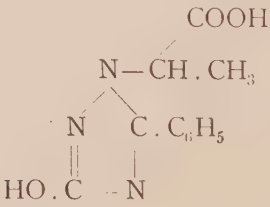
Dann: die Untersuchungsn von Stobbe [2]) über Tautomerie an einem semicyclischen 1.2-Diketon der Pentamethylenreihe von der Formel:



Dieses lässt sich in eine Keto-Enolform überführen, die aber nicht isoliert werden kann.

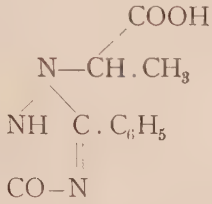
Endlich ist noch aus der 1.2.4-Triazolreihe ein Desmotropiefall anzuführen:

Der von Bailey und Acree [3]) dargestellte 3-Oxy-5-phenyl-1.2-4-triazol-1-propionsäuremethylester giebt eine charakteristische Eisenchloridreaktion und schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 171°. Beim Eintauchen dagegen in ein auf 157° vorgewärmtes Bad schmilzt er plötzlich, um sofort wieder zu erstarren und bei 171° wieder zu schmelzen. Höchst wahrscheinlich ist die niederschmelzende Form die Enolform



[1]) Vergl. Ber. **35.** 2978. 3737. 4120.
[2]) Ann. d. Chem. **326.** 347.
[3]) Ber. **33.** 1520.

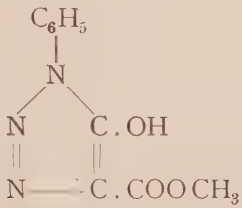
die sich beim Schmelzen in die höherschmelzende Ketoform



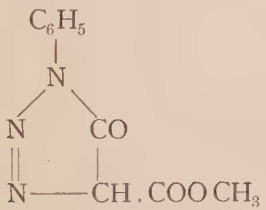
umlagert. Diese schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 173°—174° und giebt mit Eisenchlorid nur noch geringe Färbung. Eine, als Keto-Enol-Mischform bezeichnete Form vom Schmelzpunkt 163°—165° entsteht beim Kochen der Ketoform mit Wasser.

Bei den 1-Phenyl-5-triazoloncarbonsäureestern nun zeigen die beiden Isomeren die charakteristischen Unterschiede keto-enol-desmotroper Formen.

Wie schon erwähnt, löst sich die Enolform



leicht in Alkalien, und giebt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Sie ist eine ziemlich starke Säure, die sich mit Phenolphtaleïn als Indikator scharf einbasisch (mit Methylorange unscharf) titrieren lässt, während dagegen die Ketoform



ein in Alkalien unlöslicher, indifferenter Körper ist, und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbreaktion giebt.

Die gegenseitige Umlagerung der beiden Formen lässt sich sehr leicht ausführen. So geht die Enolform beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch in die Ketoform über. Noch einfacher vollzieht sich diese Umwandlung beim Umkrystallisieren der Enolform aus organischen Lösungsmitteln (am besten Alkohol).

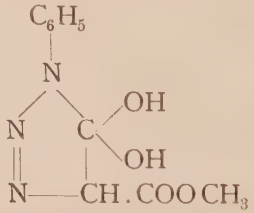
Nach Knorr [1]) ist in Lösungen tautomerer Substanzen stets ein »allelotropes Gemenge« beider Formen anzunehmen, die sich im Gleichgewicht befinden.

Löst man im vorliegenden Fall die Enolform auf, so bildet sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Ketoform, der aber dadurch gestört wird, dass die Ketoform als die schwerer lösliche ausfällt. Zur Wiederherstellung des Gleichgewichts bildet sich nun neue Ketoform, die aber alsbald wieder ausfällt u. s. w. Das Vorhandensein der Enolform in der Mutterlauge lässt sich leicht mit Eisenchlorid nachweisen.

Umgekehrt entsteht beim Auflösen reiner Ketoform in Alkohol auch etwas Enolform. Wenn man die Lösung längere Zeit stehen lässt, oder kurz erwärmt, giebt sie mit Eisenchlorid rotbraune Färbung.

Von der Keto- zur Enolform gelangt man mit Hilfe von Natriummethylatlösung, indem zuerst das Natriumsalz gebildet wird, aus dem man die Enolform durch Säuren erhält.

Zu bemerken ist, dass die Enolform 1 Mol. Wasser enthält. Es fragt sich, ob es als Krystallwasser oder als Konstitutionswasser anzusehen ist, so dass also die Enolform als ein Hydrat der Ketoform



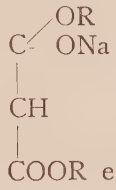
d. h. als Zwischenprodukt bei der Umlagerung der Enol- in die Ketoform zu betrachten wäre.

[1]) Ann. d. Chem. **306.** 336.

Es lässt sich nämlich das Wasser im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht entfernen und es bleibt wasserfreie Enolform zurück, die aber schon teilweise in Ketoform übergegangen ist, wie die Titration erkennen lässt. Entfernt man die Ketoform durch Ausziehen mit Aether, so erhält man reine Enolform. Da nun das wasserfreie Produkt doch im Wesentlichen aus Enolform besteht, wird man annehmen dürfen, dass es Krystallwasser ist; denn eine Verbindung von der oben formulierten Konstitution würde durch Verlust von Wasser wohl ausschliesslich in die Ketoform übergehen.

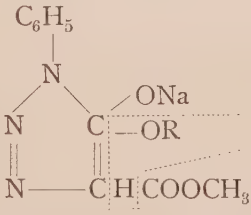
Von Salzen der Enolform sind zu erwähnen:

das Natriumsalz, bei dem zweifellos das Metall an Sauerstoff gebunden anzunehmen ist, was daraus hervorgeht, dass sich der Enolester mit Natronlauge scharf einbasisch titrieren lässt. Sehr einfach lässt sich die Bindung des Natriums am Sauerstoff formulieren, wenn man dem Natrium-Malonester, wie dies auch vielfach geschieht [1]), die Konstitution



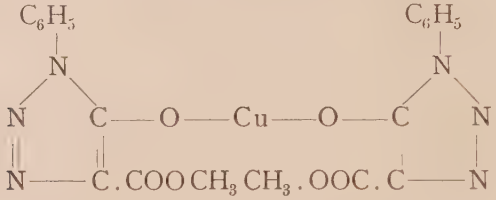
erteilt.

Die Bildung der Natriumverbindung des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters wird dann aus folgender Formel ersichtlich:



[1]) Vergl. Michaël Journ. f. pr. Ch. **37.** 496.

Das Kupfersalz des Esters leitet sich vom zweiwertigen Kupfer ab und hat demnach die Konstitution:

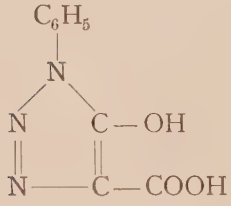


Es entsteht sowohl aus der Enol- wie auch aus der Ketoform.

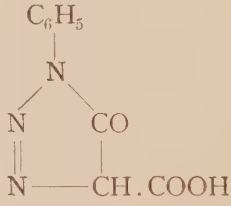
Durch Verseifung der Ester entsteht die entsprechende Säure, die ebenfalls in zwei Keto-enol-desmotropen Formen auftritt, was um so bemerkenswerter ist, als ausser der von Claisen beobachteten Desmotropie bei der Mesityloxydoxalsäure bis jetzt kein Keto-Enol-Desmotropiefall bei freien Säuren bekannt war.

Die beiden Säuren, deren Formeln folgende sind:

I.



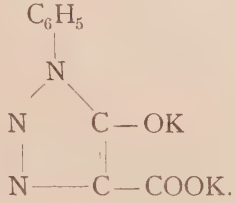
II.



unterscheiden sich durch ihre Basicität. Die Ketosäure ist einbasisch, wie die Titration erkennen lässt, die Enolsäure dagegen lässt sich mit Phenolphtaleïn als Indicator zweibasisch titrieren, mit Methylorange dagegen nur einbasisch. Sie zeigt darin ein abweichendes Verhalten vom Enolester, der noch mit Methylorange allerdings ziemlich unscharf einbasisch titriert werden konnte. Es ist demnach die Acidität der OH-Gruppe beim Ester und der Säure eine verschiedene. Bei letzterer scheint sie durch die freie Carboxylgruppe abgeschwächt zu sein. Dies entspricht dem gewöhnlichen Verhalten ein- und zweibasischer Säuren. Essigsäure lässt sich

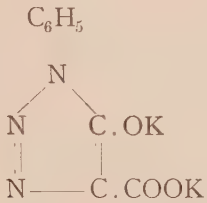
mit Methylorange unscharf einbasisch titrieren, Malonsäure ziemlich scharf einbasisch. Also auch hier wird durch die zweite Carboxylgruppe die erste abgeschwächt.

Ganz analog erhält sich auch das saure Monokaliumsalz:



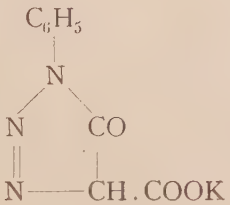
Es lässt sich, wie zu erwarten ist, mit Methylorange nicht mehr titrieren, verbraucht dagegen mit Phenolphtaleïn noch ein Aequivalent Kalilauge. Gegen Lacmus reagiert es sauer.

Das Dikaliumsalz endlich



reagiert in wässriger Lösung gegen Curcuma alkalisch, nicht aber gegen Phenolphtaleïn. Es stimmt damit in seinem Verhalten gegen die verschiedenen Indicatoren mit der Enolsäure und dem Monokaliumsalz überein.

Ein isomeres neutral reagierendes Monokaliumsalz der Ketoform



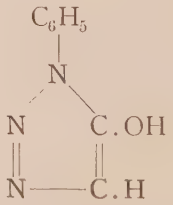
konnte nicht isoliert werden. Es existiert aber in der Lösung der mit 1 Aequivalent Kalilauge titrierten Ketosäure.

Wie bei den Estern, so giebt auch bei den beiden Säuren die Enolform in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung; die Ketoform im ersten Augenblick nicht; in kurzer Zeit beginnt jedoch die Flüssigkeit, sich braun zu färben. Die gegenseitige Umlagerung der beiden Desmotropen geht also scheinbar hier noch leichter als bei den Estern vor sich. Schon beim Auflösen der Enolform in Aether findet Umlagerung statt; beim Eindunsten oder Ausfällen mit Ligroin hinterbleibt Ketoform. Die Rückverwandlung der Keto- in die Enol-Form geht leicht mit verdünnter Lauge. Bei der Titration verbraucht die Ketosäure ein Aequivalent Kalilauge: giebt man nun noch ein zweites Aequivalent und einen kleinen Ueberschuss zu, und erwärmt ganz kurz, so wird bei der Rücktitration nur die dem Ueberschuss entsprechende Menge Säure verbraucht. Die Ketosäure hat sich also in die Enolsäure umgelagert.

Auch bei den Säuren enthält die Enolform ein Molekül Wasser. Die Entfernung desselben gelingt jedoch hier nicht. Denn gleichzeitig zersetzt sich die Säure, offenbar unter Abspaltung von Stickstoff oder Kohlendioxyd.

Durch Abspaltung der Carboxylgruppe aus der Phenyloxytriazolcarbonsäure gelangt man zum

1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol



Dieses Oxytriazol ist ebenfalls eine ziemlich starke Säure, die sich in Soda löst und sich scharf einbasisch titrieren lässt. In alkoholischer Lösung giebt sie mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, wie Enol-Ester und -Säure.

Eine desmotrope Form konnte hier nicht erhalten werden. Entsprechend der Bildung des Phenyloxytriazols aus der Enolsäure wäre die Bildung eines Phenyltriazolons aus der Ketosäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu erwarten gewesen. Dies gelang aber nicht, da diese beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt unter starkem Isonitrilgeruch sich zersetzt, und auch beim Kochen in Lösungsmitteln zugleich mit der Carboxylgruppe auch Stickstoff abspaltet.

Auch die Versuche, das Oxytriazol in das Triazolon umzulagern, waren vergeblich, so dass die Vermutung nahe liegt, dass dasselbe nicht existenzfähig ist. Es sind auch die einfachen Oxyderivate aus anderen Triazolreihen nur in der Form bekannt; vergl. z. B. das 1-Phenyl-4-oxy-3-methyl-1.2.5-Triazol[1]), oder das 1-Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazol[2]).

Verhalten der Enolformen gegen Phenylcyanat.

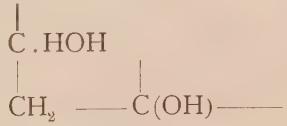
Das Phenylcyanat ist zuerst von Goldschmidt[3]) als Reagens auf Hydroxylgruppen angewandt worden. Es ist besonders geeignet zur Charakterisierung der Enolformen, im Gegensatz zu den gebräuchlichen Reagentien, wie Hydroxylamin, Phenylhydrazin, da diese sowohl mit der Enol- als auch der Ketoform reagieren unter Bildung desselben Productes, während dagegen Phenylcyanat nur mit der Enolform zu reagieren vermag.

Es ist jedoch bei vorliegenden Enolformen nicht gelungen, dieselben mit Phenylcyanat in Reaction zu bringen.

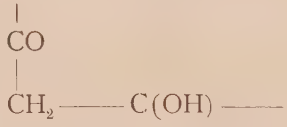
Beim wasserhaltigen Enolester verhindert das Krystallwasser die Reaction: das Phenylcyanat wird unter Bildung von Diphenylharnstoff zersetzt. Aber auch der wasserfreie Enolester reagierte nicht und ebensowenig das Phenyloxytriazol.

[1]) Ber. **28.** 1286.
[2]) Ber. **26.** 2613.
[3]) Ber. **23.** 257.

Es scheint demnach das Phenylcyanat als Reagens auf tertiär gebundene Hydroxylgruppen nicht unbedingt zuverlässig zu sein, wie dies auch aus einem von Rabe[1]) beschriebenen Fall hervorgeht: Zwei isomere Glycole von komplicierter Zusammensetzung, die beide die Atomgruppierung



enthalten, geben mit Phenylcyanat nur Monocarbanilsäureester, während der obigen Glycolen entsprechende, um 2 Wasserstoffatome ärmere Ketonalkohol, der die Atomgruppierung



— also nur noch eine tertiär gebundene Hydroxylgruppe — enthält, mit Phenylcyanat gar nicht mehr reagiert[2]).

Verhalten der beiden Ester gegen Phenylhydrazin.

Zur Charakterisierung des Ketoesters wurde versucht, ein Phenylhydrazinderivat desselben herzustellen.

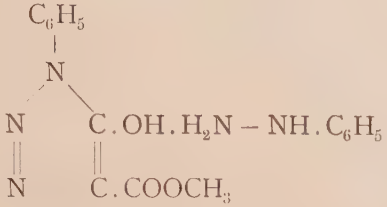
Derselbe reagierte aber bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazin nicht, dagegen bildete sich beim Kochen in alkoholischer Lösung ein Derivat, dessen Formel $C_{16}H_{17}O_3N_5$ um ein Mol. Wasser reicher ist, als die Formel des entsprechenden Hydrazons oder Hydrazids.

Aus der Enolform ensteht dieser Körper beim Zusammenbringen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung sofort in beträchtlicher Menge.

[1]) Ber. **36.** 228.

[2]) Vergl. auch (Knoevenagel, Ann. d-Ch. **297.** 148) das Verhalten des Triphenylcarbinols gegen Phenylcyanat: Dasselbe liefert mit Phenylcyanat kein Urethan; dagegen kann ein solches vom Trimethylcarbinol erhalten werden.

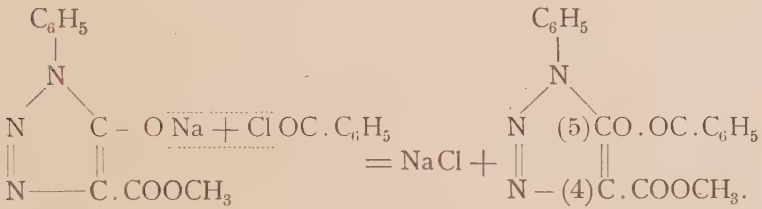
Er ist als Phenylhydrazinsalz des Enolesters anzusehen:



Denn er zeigt nicht die charakteristische Reaction eines Hydrazons und zerfällt mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur wieder in seine Componenten.

Benzoylverbindung des Enol-Esters.

Die Benzoylierung des Esters nach den gebräuchlichen Methoden war hier ohne Erfolg. Dagegen wurde durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Esters eine Benzoylverbindung erhalten:

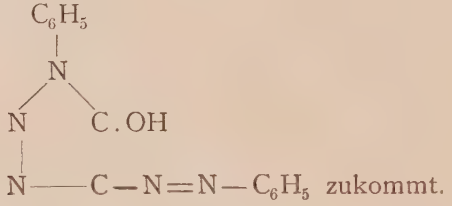


Die Stellung der Benzoylgruppe am Sauerstoffatom ist zwar aus der Bildungsweise nicht mit genügender Sicherheit erwiesen. Es ist auch eine Stellung am (4) C-Atom möglich. Jedoch lässt sich aus der leichten Verseifbarkeit dieser Benzoylverbindung ziemlich sicher auf eine Sauerstoffbindung schliessen. Denn mit alkoholischem Kali zerfällt sie schon in der Kälte in Benzoësäure-Aethylester und das Kaliumsalz des Enolesters. Wäre die Benzoylgruppe an das (4) C-Atom gebunden, so wäre zuerst eine Verseifung des Esters zu erwarten.

Kupplung des Enolesters und des Phenyloxytriazols mit Diazobenzolchlorid.

Der Enolester lässt sich mit Diazobenzolchlorid nicht kuppeln, dagegen verhält sich das Phenyloxytriazol gegen dieses wie ein Phenol.

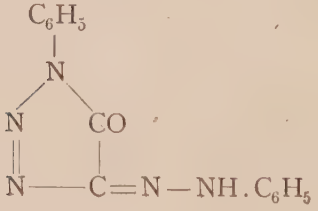
Es liefert beim Kuppeln in soda-alkalischer Lösung eine rote Oxyazoverbindung, der zweifellos die Structurformel

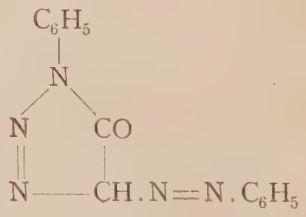


zukommt.

Es wäre zwar denkbar, dass die Azogruppe in den Benzolkern tritt. Dann müsste sich jedoch der Enolester ebensogut wie das Oxytriazol kuppeln lassen, was aber nicht der Fall ist. Vielmehr spricht dieses Verhalten des Esters für die oben angenommene Structur. Dann, nachdem die Stellung im Benzolkern ausgeschlossen, bleibt für die Azogruppe nur diese Stellung noch übrig. Beim Ester kann aber keine Kupplung mehr stattfinden, da hier diese Stellung schon besetzt ist.

Merkwürdigerweise ensteht bei der Kupplung ein zweiter Körper, welcher der Oxyazoverbindung isomer, aber farblos und indifferent ist. Seine Constitution konnte nicht näher untersucht werden. Vielleicht kommt ihm eine der beiden noch möglichen Formeln zu:

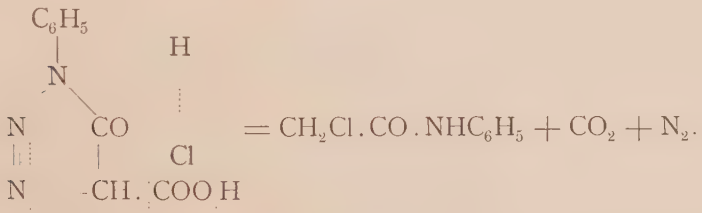




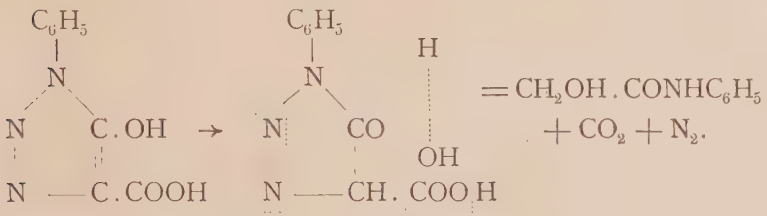
Spaltungsproducte der Phenyloxytriazolderivate.

Der Oxytriazolring ist im Gegensatz zum Triazolring sehr leicht spaltbar. Am leichtesten geht die Aufspaltung bei den beiden Carbonsäuren, nämlich schon beim Kochen derselben in salzsaurer, alkoholischer oder wässriger Lösung, und zwar in der Weise, dass ausser der Carboxylgruppe noch die zwei doppelt gebundenen Stickstoffatome abgespalten werden; an die freigewordenen Bindungen lagert sich das betr. Lösungsmittel an, in dem die Abspaltung vor sich geht. Es bilden sich so Anilide bekannter Säuren, was für den Constitutionsbeweis der Oxytriazolderivate von Wichtigkeit ist. (s. S. 8).

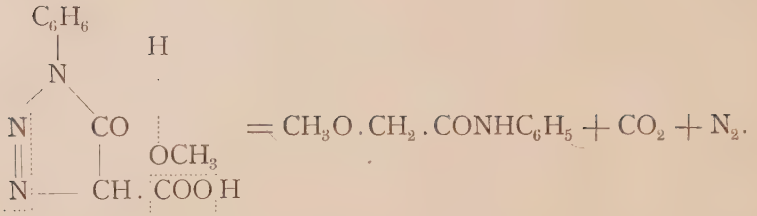
Beim Kochen der Ketosäure in Salzsäure bildet sich in der angegebenen Weise das Anilid der Chloressigsäure:



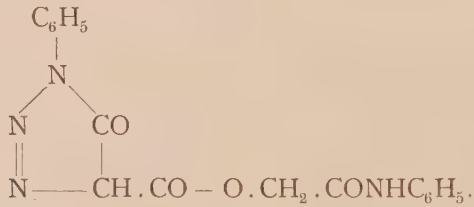
Beim Kochen der Enolsäure in Wasser bildet sich neben Phenyloxytriazol (S. 20) das Anilid der Glycolsäure:



Beim Kochen der Keto- oder der Enolsäure in Methylalkohol bildet sich das Anilid der Methoxyessigsäure:

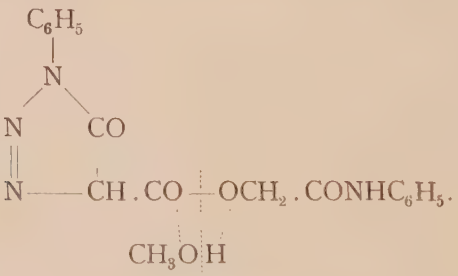


Als Nebenproduct bei dieser letzteren Reaction entsteht noch ein zweiter Körper von etwas komplicierterer Zusammensetzung:



Derselbe bildet sich aus zwei Molekülen der Ketosäure, wobei ein Molekül in der bekannten Weise in Glycolsäureanilid zersetzt wird, und dieses mit dem zweiten intact gebliebenen Molekül eine Art Ester bildet, indem die Carboxylgruppe der Säure mit der Alkoholgruppe des Glycolsäureanilids unter Wasseraustritt sich verbindet.

Die Structur dieses Körpers ergiebt sich aus der Aufspaltung, die er durch Natrium-methylat erleidet: er zerfällt in Glycolsäureanilid und das Natriumsalz des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters:



Experimenteller Teil.

Condensation von Oxalessigester mit Diazobenzolimid.

Zu einer erkalteten Lösung von 2,3 gr Na. (2 Mol.) in 40 ccm absoluten Alkohols wurden 9,4 gr Oxalessigester und 6 gr Diazobenzolimid zugegeben und auf dem Wasserbad erwärmt. Der Inhalt des Kolbens erstarrte nach einiger Zeit zu einer gelatinösen Masse, die sich bei mehrtägigem Kochen auf dem Wasserbad in einen feinpulvrigen Niederschlag verwandelte. Eine Probe dieses Niederschlags löste sich auch nach 3—4tägigem Kochen nicht klar in Wasser; deshalb wurde die ganze Masse noch einige Zeit mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf von ungelöstem abfiltriert und die wässrige Lösung alkalisch ausgeäthert zur Entfernung von unverändertem Diazobenzolimid. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert, und auf dem Wasserbad eingedampft. Aus der concentrierten salzsauren Lösung schied sich die Phenyltriazoldicarbonsäure[1]) ab, die aus verdünnter Salzsäure in prismatischen Nadeln krystallisierte.

Ausbeute: 1,5 gr.

Schmelzpunkt der im Vacuum getr. Säure 147° – 148°.

Der Phenyltriazoldicarbonsäuredimethylester, dargestellt durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure, krystallisiert aus Methylalkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 126°—127°.

[1]) Michael, Luehn und Higbee.
Journ. f. pr. Chem [2] **48.** 94.
Am. chem. Journ. **20.** 381.
Zincke. Ann. d. Chem. **313.** 291.

0,1013 gr. Substanz gaben 15 ccm N. (18°. 734 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N_3$ Ber.: 16,1% N.

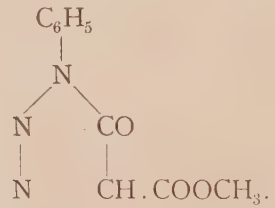
Gef.: 16,2% „

Condensation von Malonsäureester mit Diazobenzolimid.

Malonsäuremethylester.

132 gr Malonsäuremethylester werden in die abgekühlte Lösung von 23 gr Natrium in 400 ccm absol. Methylalkohol eingegossen und hierauf 119 gr Diazobenzolimid zugegeben. Die Reaction tritt unter Selbsterwärmung ein und wird durch zeitweises Einstellen in kaltes Wasser gemässigt. Die Flüssigkeit wird anfangs trübe durch Abscheidung eines krystallinischen Körpers und erstarrt schliesslich zu einer weissen Krystallmasse des Natriumsalzes des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters, welches abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen wird.

1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester



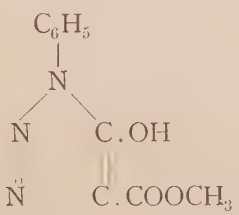
Aus dem rohen Natriumsalz stellt man die Ketoform des Esters am besten auf folgende Weise dar: Man löst das Natriumsalz in viel Wasser, (bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen ungefähr 3 Liter) wobei gelinde erwärmt werden kann. Die wieder abgekühlte Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung einer weissen krystallinischen Masse, (der Enolform des Esters). Sollte dieselbe anfangs ölig ausfallen, so kann man sie leicht durch Reiben mit dem Glasstab oder Einimpfen einiger vorher im Reagenzrohr dargestellten Kry-

stalle zum Krystallisieren bringen. Nach 2—3 Stunden ist die Abscheidung beendigt. Man saugt die Krystalle ab, und kocht sie kurze Zeit mit Wasser, wobei sie sich in ein gelbes Oel verwandeln, das nach dem Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse der Ketoform erstarrt. Derselben ist immer ein als Nebenproduct entstehender weisser Körper, eine Säure vom Schmelzpunkt 232°, beigemengt. Zur Trennung von dieser kann aus Ligroïn (Sdp. 35°—70°) umkrystallisiert werden, worin der weisse Körper unlöslich ist. Diese Methode ist jedoch etwas unbequem, da zur Lösung des Ketoesters sehr viel Ligroïn gebraucht wird. Man verfährt daher am besten so, dass man den feingepulverten Ketoester einige Zeit mit kalter verdünnter Sodalösung durchschüttelt. Hierauf trennt man ihn von der Sodalösung, in der die Säure gelöst ist, durch Absaugen, wascht mit Wasser gut aus, und krystallisiert aus wenig Methylalkohol um. Man erhält ihn so in grossen spiessförmigen Nadeln. Aus Aether krystallisiert er in gelben Prismen, aus Ligroïn in rhomboëder-ähnlichen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 82°—83°. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der theoretischen.

Der Ester ist unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. Beim Kochen oder bei längerem Stehen mit überschüssiger Natronlauge wird er verseift.

0,1938 gr gaben 0,3900 gr CO_2
0,0714 „ H_2O.
$C_{10}H_9O_3N_3$ Ber: C:54,8% H:4,1%.
Gef: C:54,9% H:4,1%.

1 Phenyl-5-oxy-1.2.3.triazol-4.carbonsäuremethylester



Um die Enolform rein zu erhalten, geht man von reinem Natriumsalz aus. Dies erhält man, wenn man den reinen Ketoester in fein gepulvertem Zustand in die methylalkoholische Lösung der für ein Molekül berechneten Menge Natrium einträgt. Der Ester löst sich schnell und plötzlich erstarrt die Flüssigkeit unter Abscheidung des rein weissen Natriumsalzes, welches abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Zur Darstellung des Esters löst man es in viel Wasser und macht die Lösung mit verdünnter Salzsäure schwach sauer. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung der Enolform in schönen farblosen Krystallen, die nach 2—3 Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einem Thonteller an der Luft getrocknet werden. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz liegt bei 72°—73°.

Der Enolester ist leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether, schwer in Ligroïn. In Wasser löst er sich ein wenig mit saurer Reaction. Verdünnte Natronlauge oder Soda lösen ihn momentan. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

Der Enolester enthält ein Mol. Krystallwasser, das im Vacuum über Schwefelsäure in 3—4 Tagen abgegeben wird.

0,5754 gr verloren im Vacuum bei gew. Temperatur 0,0454 gr H_2O.

Ber: 7,6% H_2O.
Gef: 7,9% „

0,2398 gr (lufttrocken) gaben 0,4444 gr CO_2 und 0,1012 gr H_2O
0,2120 gr (lufttrocken) gaben 34,4 ccm N (22,5° 735 mm).

$C_{10}H_9O_3N_3$ und H_2O Ber: C: 50,4% H: 4,6% N: 17,7%
Gef: „ 50,5 „ 4,7 „ 17,7

Titration in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn als Indicator:

I) 0,4424 gr brauchten 19,0 ccm $\frac{n}{10}$ KOH. Ber: 18,7 ccm.
II) 0,6156 gr brauchten 26,4 ccm $\frac{n}{0}$ KOH. Ber: 26,0 ccm.

Mit Methylorange erfolgte der Umschlag unscharf und vor Zugabe der berechneten Menge Lauge.

0,5024 gr brauchten 19,9 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.
Ber: 21,2 „ „

Analysen des wasserfreien Enolesters

I) 0,2022 gr gaben: 0,4034 gr CO_2; 0,0732 gr H_2O
II) 0,1976 „ „ 0,3944 „ „ 0,0840 „ „
III) 0,1708 „ „ 0,3400 „ „ 0,0642 „ „

$C_{10}H_9O_3N_3$ Ber: C 54,8% H: 4,2%
Gef: I) „ 54,4 „ „ 4,0 „
II) „ 54,4 „ „ 4,7 „
III) „ 54,3 „ „ 4,2 „

Salze des Enol-Esters.

Das Natriumsalz wird in der oben (S. 30) angegebenen Weise durch Eintragen des Ketoësters in Natriummethylatlösung dargestellt. Das so erhaltene Salz ist wasserfrei. Es kann aus wenig warmem Wasser in schönen Nadelbüscheln erhalten werden. Dieselben enthalten Krystallwasser, das bei 105° entweicht.

0,2220 gr wasserfreier Substanz gaben 0,0656 gr Na_2SO_4.
$C_{10}H_8O_3N_3Na$; Ber: Na: 9,5%.
Gef: „ 9,5 „

Zur Darstellung des Kupfer-Salzes löst man den Enolester in nicht zuviel Alkohol in der Kälte und giebt eine alkoholische Lösung der berechneten Menge Kupferacetat zu. Man lässt einige Stunden stehen und verdünnt hierauf stark mit Wasser, wobei die Farbe der Lösung hellgrün wird. Nach einiger Zeit setzen sich an der Wand des Gefässes kleine grüne Krystalle ab, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Thonteller an der Luft getrocknet werden. Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, das im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur leicht abgegeben wird. Die grüne Farbe des Salzes geht dabei in braun über.

Es ist leicht löslich in Alkohol beim Erwärmen, unlöslich in Wasser; beim Kochen mit Benzol färbt es sich braun, ohne sich zu lösen.

Dasselbe Kupfersalz entsteht nach obiger Angabe auch aus dem Ketoester.

I) 0,1628 gr (lufttrocken) gaben
0,0240 gr CuO.

$Cu(C_{10}H_8O_3N_3)_2 + 2\ H_2O$: Ber.: 11,8% Cu.
Gef.: 11,8 „ „

0,2384 gr (lufttrocken) verloren im Vacuum 0,0162 gr H_2O.

Ber.: H_2O = 6,7%
Gef.: „ = 6,8 „

0,2222 gr (wasserfrei) gaben
0,0360 gr CuO.

Ber.: 12,6% Cu.
Gef.: 12,9 „ „

Umlagerung.

Um die Enolform in die Ketoform umzulagern, kocht man erstere mit Wasser. Sie schmilzt dabei zu einem gelben Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dasselbe ist jedoch nicht reine Ketoform, sondern nach der Eisenchloridreaction zu schliessen, noch mit Enolform vermengt. Um sie ganz rein zu erhalten, wird sie noch aus Ligroïn oder Methylalkohol umkrystallisiert. Noch einfacher lässt sich die Umlagerung ausführen, wenn man den Enolester in Methylalkohol unter Kochen löst; die Lösung nimmt dabei eine gelbe Farbe an; beim Erkalten krystallisiert der Ketoester aus.

Die Umlagerung der Keto- in die Enol-Form mit Hilfe von Natriummethylat wurde schon oben (S. 30) erwähnt.

Auch schon beim Kochen in Alkohol erleidet der Ketoester eine teilweise Umlagerung in die Enolform, was an der Eisenchloridreaction zu erkennen ist.

Condensation von Diazobenzolimid mit Malonsäureäthylester.

Die Operation wird in derselben Weise ausgeführt wie beim Methylester: Zu der äthylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gewicht Natriummalonsäureäthylester wird 1 Mol. Diazobenzolimid zugegeben. Die Lösung erwärmt sich, wird braun und scheidet Krystalle eines Natriumsalzes ab; man kocht auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, saugt hierauf ab und wascht mit Alkohol aus. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wird dann unter Erwärmen mit Salzsäure angesäuert; das anfangs sich abscheidende Oel erstarrt hiebei zu Krystallen, die abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist geringer als beim Methylester; sie beträgt nur 60—65% der Theorie.

Der 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureäthylester krystallisiert aus Alkohol oder Ligroïn in gelben prismatischen Nadeln, die bei 73—74° schmelzen. Er ist leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol; unlöslich in Natronlauge. Die alkoholische Lösung giebt keine Eisenchloridreaction.

I) 0,1938 gr gaben 0,4044 gr CO_2. 0,0828 gr H_2O
II) 0,2108 „ „ 34,2 ccm N (18° 736 mm)
III) 0,2135 „ „ 34,2 „ „ (16° 735 mm)

$C_{11}H_{11}O_3N_3$. Ber.: C: 56,6% H 4,7% N 18,0%.
Gef.: I) „ 56,9 „ „ 4,7 „ „ 18,1 „
II) — — 18,0 „

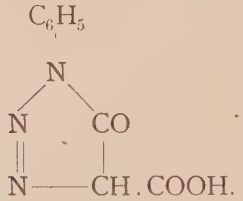
Umlagerung in die Enolform.

Man stellt mit Hilfe von Natriumäthylatlösung genau wie beim Methylester das Natriumsalz dar (s. S. 30). Versetzt man die concentrierte wässrige Lösung desselben mit rauchender Salzsäure, so fällt die Enolform als Oel aus, das sich aber in überschüssiger Salzsäure wieder löst. Stellt man nun in eine Kältemischung, so krystallisieren nach einiger Zeit

weisse Nadeln aus, die als die Enolform anzusehen sind: denn sie lösen sich momentan in Soda oder Alkalilauge und geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Saugt man sie aber ab und trocknet sie im Vacuum oder auf dem Thonteller, so verwandeln sie sich bald in einen zähen Teig.

Nach der eben beschriebenen Methode wurde auch schon die Enolform des Methylesters dargestellt; dieselbe ist jedoch infolge des grossen Ueberschusses von Salzsäure sehr schwer von dieser zu befreien, deshalb ist die S. 30 angegebene Darstellungsweise vorzuziehen.

1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäure.



Reiner Aethyl- oder Methylester wird unter kochendem Wasser geschmolzen, dann festes reines Aetzkali im Ueberschuss zugegeben (3 Mol. Kali auf 1 Mol. Ester) und nachdem sich das gelbe Oel gelöst, etwa noch eine Viertelstunde im Sieden erhalten. Hierauf lässt man erkalten, verdünnt etwas mit Wasser und säuert dann mit rauchender Salzsäure an. Es fällt ein saures Monokaliumsalz aus, das mit mehr Salzsäure wieder in Lösung geht. Aethert man diese salzsaure Lösung aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers die Ketosäure in schwach gelb gefärbten Krystallen Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur weiteren Reinigung wird sie entweder in kaltem Alkohol gelöst und durch vorsichtiges Versetzen mit Wasser wieder ausgefällt, oder in wenig Aether gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Man erhält so schwach gelbe Kryställchen, die unscharf bei 118°—120° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, und Aether, schwer löslich in Wasser.

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid anfangs keine Färbung; nach kurzer Zeit jedoch tritt Braunfärbung auf.

Die Säure ist sehr zersetzlich: beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder conc. Salzsäure wird Kohlendioxyd und Stickstoff abgespalten; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt intensiver Isonitrilgeruch auf.

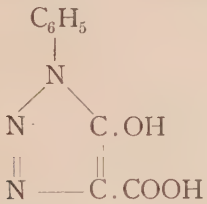
0,1854 gr gaben 0,3576 gr CO_2; 0,0558 gr H_2O
0,2024 „ „ 36,8 ccm N (16° 742 mm)

$C_9H_7O_3N_3$; Ber.: C: 52,7 %. H: 3,4 %. N: 20,5 %.
Gef.: „ 52,6 „ „ 3,3 „ „ 20,6 „

Titration in verd. alkoholischer Lösung (Indicator: Phenolphtaleïn).

0,4460 gr. brauchten 21,5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.
berechnet für einbasisch: 21,7 „ „

1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-4-carbonsäure.



Reiner Ketoester wird, wie oben, mit überschüssigem Kali verseift, und die erkaltete alkalische Lösung stark mit Wasser verdünnt (bei 22 gr Ketoester verdünne man auf ca. 3—4 Liter). Hierauf säuert man mit verdünnter Salzsäure an und lässt mehrere Stunden in der Kälte stehen. Die Enolsäure scheidet sich in glänzenden Blättchen ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Thonteller an der Luft getrocknet werden. Die Säure ist analysenrein, wenn man reinen Ester angewandt hat. Ausbeute: aus 11 gr Keto-Ester wurden 8 gr Enolsäure erhalten, berechnet

sind 11 gr. Aus der Mutterlauge kann durch Ausäthern noch Ketosäure gewonnen werden.

Die lufttrockene Substanz schmilzt bei 82°—83°; sie enthält ein Molekül Krystallwasser, das jedoch im Vacuum nicht entfernt werden kann, ohne dass sich gleichzeitig die Säure zersetzt.

I. 0,2264 gr (lufttrocken) gaben: 0,4006 gr CO_2
0,0796 „ H_2O.
II. 0,2792 „ „ „ 0,4952 „ CO_2
0,1018 „ H_2O.

$C_9H_7O_3N_3 + H_2O$; Ber.: C: 48,4% H: 4,0%.
Gef.: I. „ 48,3 „ „ 3,9 „
II. „ 48,4 „ „ 4,0 „

Die Säure löst sich etwas in Wasser mit saurer Reaction, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether, schwer in Ligroïn. Aus der kalten alkoholischen Lösung wird die Säure durch Wasser nicht ausgefällt (Unterschied von der Ketoform). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt.

Auch die Enolsäure zersetzt sich wie die Ketosäure beim Kochen in Lösungsmitteln unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Stickstoff.

Die Säure lässt sich mit Methylorange einbasisch, mit Phenolphtalein zweibasisch titrieren.

Indicator: Methylorange 0,1974 gr brauchten 8,7 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.
berechnet für einbasisch 8,8 ccm.

Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn liess sich weiter titrieren.

Verbraucht: 8,8 cm also im Ganzen: 17,5 ccm.
berechnet für zweibasisch: 17,0 ccm.

Indicator: Phenolphtalein 0,3560 gr brauchten 31,7 ccm
berechnet 31,9 ccm.

Umlagerung.

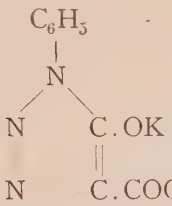
Wird die Enolsäure in Aether gelöst, wobei ganz gelinde erwärmt werden kann, und hierauf Ligroïn bis zur

Trübung zugegeben, so krystallisiert reine Ketosäure vom Schmelzpunkt 118°—120° aus.

Die Umlagerung der Keto- in die Enolform lässt sich durch Erwärmen der Ketosäure mit zwei Molekülen Kalilauge ausführen: 0,3436 gr Ketosäure wurden in Alkohol gelöst, dann 33,5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH (=2 Mol.) zugegeben, hierauf noch ein Ueberschuss von 4,5 ccm und kurze Zeit gelinde erwärmt. Zur Rücktitration waren 4,4 ccm $\frac{n}{10}$ HCl erforderlich.

Kalium-Salze der beiden Säuren.

a) Dikaliumsalz.



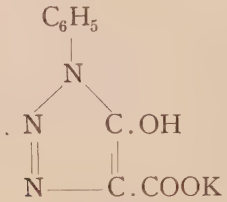
Dasselbe wird durch Verseifen des Esters mit Kalilauge dargestellt. Aus der concentrierten alkalischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Dikaliumsalz ab. Dasselbe wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, und aus Alkohol unter Zugabe von wenig Wasser umkrystallisiert. Es krystallisiert in schönen weissen Nadelbüscheln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten; bei 105° entweicht dasselbe.

0,2164 gr verloren 0,0234 gr H_2O
Berechnet für 2 Mol: 11,4% H_2O
Gefunden: 10,9 „ „
0,4830 gr (lufttrocken) gaben
0,2642 gr K_2SO_4.
$C_9H_5O_3N_3K_2 + 2\,H_2O$; Ber.: 24,6% Kalium
Gef.: 24,6 „ „

Das Dikaliumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Aus concentrierter wässriger Lösung fällt es durch Alkohol gelatinös aus. Die wässrige Lösung reagiert

gegen Curcuma alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral. Die verdünnte alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot, ebenso die wässrige; in letzterem Fall entsteht zugleich ein gelatinöser braunroter Niederschlag. Baryumchlorid giebt eine weisse unlösliche krystallinische Fällung, Kupferacetat einen grünen amorphen Niederschlag.

b) Das Monokaliumsalz der Enolform



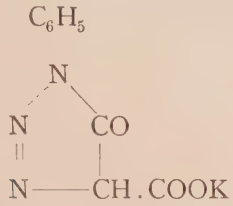
fällt aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung des Dikaliumsalzes bei vorsichtigem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure als klein-krystallinisches Pulver aus. In überschüssiger Salzsäure löst es sich wieder. Es wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es ist wasserfrei.

0,2454 gr gaben 0,0878 gr K_2SO_4
$C_9H_6O_3N_3K$; Ber.: 16,1 % Kalium
Gef.: 16,1 „ „

Das Monokaliumsalz ist schwerer löslich in Wasser, als das Dikaliumsalz; die konzentrierte wässrige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt (Unterschied vom Dikaliumsalz). Beim Kochen der wässrigen Lösung scheint es sich zu zersetzen; es tritt Isonitrilgeruch auf. Die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lakmus und Phenolphtaleïn sauer, aber nicht gegen Methylorange. Mit Phenolphtaleïn als Indikator verbraucht das Monokaliumsalz bei der Titration noch ein Molekül Kalilauge:

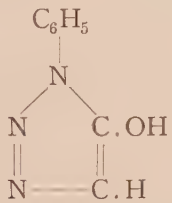
0,4606 gr brauchten 19,0 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.
berechnet 28,9 „ „

c) Das Monokaliumsalz der Ketoform



konnte nicht erhalten werden. Es wurde versucht, dasselbe aus der Keto-Säure darzustellen; zu diesem Zweck wurde die Säure in der für ein Molekül berechneten Menge alkoholischer Kalilauge von bestimmtem Gehalt aufgelöst und diese Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet. Es hinterblieb eine gelblich-weisse, weiche Masse, die nicht analysiert werden konnte.

1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol.



Reine Enol-Säure wird in kleinen Portionen in ca. 100—150 ccm heissen Wassers (von 80°—100°) eingetragen. Dieselbe löst sich rasch unter lebhaftem Aufschäumen. Nachdem eine gewisse Menge (etwa 5—6 gr) eingetragen, trübt sich die anfangs klare Lösung unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Körpers, der sich beim Erkalten der Lösung noch vermehrt. Dieselbe Operation wird mit einer neuen Portion Wasser und Säure wiederholt, u. s. w. Nach dem vollständigen Erkalten werden die verschiedenen Portionen abgesaugt und aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so kleine farblose Krystalle, die im Vacuum getrocknet bei 118°—119° schmelzen. Ausbeute: 50% der theoretischen.

Das Phenyloxytriazol ist leicht löslich in Alkohol. Diese Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. In Wasser ist es kaum löslich (mit saurer Reaction); leicht löslich in verdünnter Natronlauge und Soda.

0,1810 gr gaben 0,3936 gr CO_2; 0,0718 gr H_2O
0,1740 „ „ 41,6 ccm N (23° 735 mm)
$C_8H_7ON_3$; Ber.: C: 59,6%. H: 4,3%. N: 26,1%.
Gef.: „ 59,3 „ „ 4,3 „ „ 26,0 „

Titration in verd. alkoholischer Lösung (Indicator Phenolphtaleïn):

0,2631 gr brauchten: 16,4 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.
berechnet: 16,3 „ „

Nebenproduct: Glycolsäureanilid.

Die wässrige Mutterlauge des Oxytriazols (von der Darstellung aus der Enolsäure) wird auf dem Wasserbad stark eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich ein farbloser Körper ab, der aus Benzol in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° krystallisiert. Er hat die Zusammensetzung des Glycolsäureanilids: $C_8H_9O_2N$.

0,1752 gr gaben 0,4070 gr CO_2; 0,0920 gr H_2O
0,2098 „ „ 17 ccm N (16° 737 mm).
$C_8H_9O_2N$; Ber.: C: 63,6%. H: 5,9%. N: 9,3%
Gef.: „ 63,4 „ „ 5,8 „ „ 9,2 „

Beim Kochen mit Lauge spaltet er Anilin ab, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, ferner in Wasser und Benzol beim Erwärmen.

Der Schmelzpunkt des Glycolsäureanilids wird von Bischoff und Walden[1]) bei 97° liegend angegeben. Norton und Tshermiak[2]), die dasselbe zuerst dargestellt haben, geben an, dass es aus Wasser zuweilen in zweierlei Formen krystallisiere, in Prismen vom Schmelzpunkt 92° und in Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

[1]) Ann. d. Chem. **279.** 49.
[2]) Ber. **12.** 285.
Bull. d. l. soc. chim. **30.** 104.

Vorliegendes, bei der Darstellung des Phenyloxytriazols als Nebenproduct erhaltene Glycolsäureanilid krystallisiert aus Wasser in gut ausgebildeten spitz zulaufenden Prismen, die bei 92° schmelzen und aus Benzol in dünnen prismatischen Nadeln, die bei 92° schmelzen.

Trotz dieser Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben ist jedoch an einer Identität dieses Productes mit Glycolsäureanilid nicht zu zweifeln.

Verhalten der Enolformen gegen Phenylcyanat.

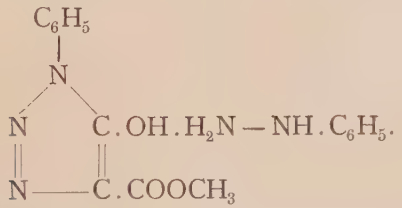
Die Reactionen mit Phenylcyanat wurden in der Weise ausgeführt, dass ein Molekül Phenylcyanat mit einem Molekül des betreffenden Körpers unter Ausschluss von Lösungsmittel in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr einige Tage stehen gelassen wurde.

Beim wasserhaltigen Enolester wurde das Phenylcyanat durch das Krystallwasser unter Bildung von Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) zersetzt.

Der wasserfreie Enolester trat nicht in Reaction, sondern wurde in die Ketoform umgelagert, während das Phenylcyanat unverändert blieb.

Das Phenyloxytriazol reagierte ebenfalls nicht mit Phenylcyanat; beide blieben unverändert.

Phenylhydrazinsalz des Enol-Esters.



1,2 gr des Enolesters werden in 30 ccm 96%igen Alkohols kalt gelöst, hierauf 0,8 gr Phenylhydrazin zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung von weissen Nädelchen. Dieselben werden abgesaugt, wenn die Ab-

scheidung zu Ende ist, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°—141°.

Ausbeute: 1,3 gr
berechnet: 1,7 gr.

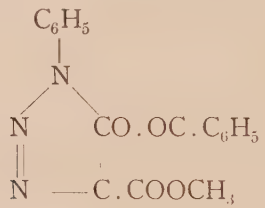
Mit kalter Sodalösung behandelt, spaltet der Körper Phenylhydrazin ab.

0,2444 gr gaben 0,5224 gr CO_2
0,1130 „ H_2O
0,1902 „ „ 35,8 ccm N (17° 744 mm)

$C_{16}H_{17}O_3N_5$. Ber.: C: 58,7% H: 5,2% N: 21,4%
Gef.: „ 58,3 „ „ 5,1 „ „ 21,4 „

Derselbe Körper entsteht, wenn man 1 Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler kocht. Beim Erkalten scheiden sich dieselben weissen Nadeln ab, die bei 140—141° schmelzen.

Benzoylverbindung des Enol-Esters.



Die Benzoylierung der Ester wurde mit Hilfe der Pyridinmethode versucht: 1 Mol. Ester wurde in ein 1 Mol. Pyridin kalt gelöst und nach Zugabe von 1 Mol. Benzoylchlorid stehen gelassen. Weder der Enol- noch der Ketoester traten in Reaction.

Folgende Methode liefert gute Resultate:

1 Mol. des Natriumsalzes des Methylesters wird mit 1 Mol. Benzoylchlorid in absolutem Aether im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur mehrere Tage erhitzt, bis beim Oeffnen der Röhre kein Geruch nach Benzoylchlorid mehr bemerkbar ist. Hierauf wird von dem Niederschlag der in

der Hauptsache aus Chlornatrium besteht, abgesaugt und der Aether verdunstet. Das erhaltene Benzoylproduct krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Krystallen, die bei 104—105° schmelzen.

Ausbeute aus 2,4 gr Natriumsalz: 1,6 gr Benzoylverbindung. Berechnet: 3,2 gr also 50% d. Th.

0,2088 gr gaben 0,4812 gr CO_2
0,0712 „ H_2O
0,1928 „ „ 22,2 ccm N (19° 744 mm)

$C_{17}H_{13}O_4N_3$; Ber.: C: 63,1% H: 4,0% N: 13,0%
Gef.: „ 62,9 „ „ 3,8 „ „ 13,0 „

Verseifung der Benzoylverbindung.

Zum Nachweis der Stellung der Benzoylgruppe wurde die Benzoylverbindung mit alkoholischem Kali verseift (auf 1 Mol. Benzoylverbindung genau 1. Mol. Kali).

1 gr derselben wurde feingepulvert in so viel kaltem Alkohol, als eben nötig war, gelöst und in Eis gestellt. Dann wurden von einer gut gekühlten Lösung alkoholischen Kalis (Gehalt: 1,7 gr Aetzkali in 100 cmm Alkohol) 10 ccm zugegeben. Nach kurzer Zeit trat Geruch nach Benzoësäureäthylester auf, während sich allmählich das Kaliumsalz des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters abschied. Nach dem Verdunsten der Lösung bei gew. Temperatur blieben 0,7 gr des Kaliumsalzes zurück (berechnet 0,8 gr). Aus der wässrigen Lösung desselben wurde durch Salzsäure der Ester zurückgewonnen.

Kupplung des Enolesters mit Diazobenzolchlorid.

Zu der kalten wässrigen Lösung von 1 Mol. des Natriumsalzes des Esters, die mit Soda alkalisch gemacht wurde, wurde eine Diazoniumchloridlösung (von 1 Mol. Anilin) langsam zugegeben, und hiebei das Gefäss in einer Kältemischung gekühlt. Es erfolgte keine Reaction, sondern die Lösung

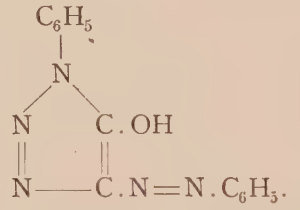
blieb klar; erst nach etwa einer Stunde begann eine Abscheidung von braunen Flocken und zugleich eine langsame Gasentwicklung; da die braunen Flocken jedenfalls nur von einer Zersetzung der Diazolösung herrührten, so wurden sie nicht untersucht.

Bei der

Kupplung des Phenyloxytriazols mit Diazobenzolchlorid

entstehen zwei Körper: eine rote Oxyazoverbindung und ein farbloses Isomeres. Es lässt sich die Kupplung so leiten, dass in einem Fall ausschliesslich Oxyazoverbindung, im andern Fall vorwiegend die isomere Verbindung entsteht, und zwar je nachdem man die Lösung stark oder schwach soda-alkalisch macht.

Die Oxyazoverbindung des Phenyloxytriazols



wird folgendermassen dargestellt: 1,6 gr Phenyloxytriazol werden in 50 ccm einer 20%igen Sodalösung gelöst, und die Lösung in eine Kältemischung gestellt. Hierauf lässt man eine aus 0,93 gr Anilin bereitete Diazoniumchloridlösung langsam unter Umrühren und guter Kühlung zufliessen. Es beginnt sofort die Abscheidung eines orangeroten Niederschlags. Derselbe ist das Natriumsalz der Oxyazoverbindung. Nachdem alles eingetragen, lässt man noch einige Zeit in der Kältemischung stehen, saugt ab und löst das Natriumsalz in Wasser. Die eventuell filtrierte Lösung scheidet beim Ansäuren mit Salzsäure einen ziegelroten Körper ab, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert wird.

Aus Aceton erhält man ziegelrote wollige Nadeln, das aus Alkohol erhaltene Product ist etwas dunkler gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 131°—132°. Die Oxyazoverbindung löst sich langsam in verdünnten Alkalien.

Aus 1,6 gr Phenyloxytriazol wurden 1,5 gr des Oxyazokörpers erhalten = 60% der Theorie.

0,2128 gr gaben 0,4926 gr CO_2
0,0784 „ H_2O
0,1536 „ „ 35,8 ccm N (19° 744 mm)

$C_{14}H_{11}ON_5$. Ber.: C: 63,4% H: 4,1% N: 26,4%
Gef.: „ 63,1 „ „ 4,1 „ „ 26,6 „

Zur Darstellung des Isomeren verfährt man folgendermassen: 1 Mol. Phenyloxytriazol wird in soviel Soda gelöst, als zur Lösung eben nötig ist, und in eine Kältemischung gestellt. Hierauf wird eine aus 1 Mol. Anilin dargestellte Diazoniumchloridlösung langsam unter Eiskühlung zugegeben, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Reaction der Flüssigkeit eben alkalisch bleibt. Es scheidet sich wieder ein orangerot bis braun gefärbter Körper ab, der nach längerem Stehen abgesaugt, auf dem Thonteller abgepresst und aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert wird, bis er schliesslich in glänzenden weissen Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt ist 162°—163°.

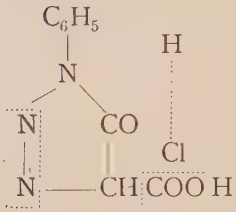
Der Körper ist in Säuren und Alkalien unlöslich; löslich in Eisessig und in Alkohol beim Erwären. Beim Kochen mit Alkali spaltet er kein Phenylhydrazin oder Anilin ab.

I. 0,1756 gr gaben 0,4080 gr CO_2. 0,0614 gr H_2O
II. 0,3234 „ „ 0,7504 „ „ 0,1188 „ „
I. 0,1410 „ „ 32,8 ccm N (18° 741 mm)
II. 0,2492 „ „ 57 „ „ (14° 740 mm)

$C_{14}H_{11}ON_5$. Ber.: C: 63,4% H: 4,1% N: 26,4%
Gef. I. „ 63,2 „ „ 3,9 „ „ 26,2 „
II. „ 63,3 „ „ 4,1 „ „ 26,2 „

Spaltungsprodukte der Phenyloxytriazolcarbonsäuren.

Chloracetanilid.



$= CH_2Cl.CONHC_6H_5 + CO_2 + N_2.$

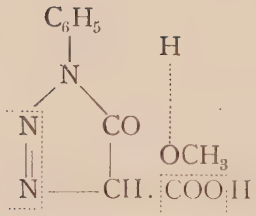
Man löst die Ketosäure in rauchender Salzsäure unter Erwärmen auf, wobei starke Gasentwicklung zu bemerken ist; nachdem diese beendigt, lässt man erkalten. Es krystallisiert eine chlorhaltige Verbindung aus, welche alle Eigenschaften des Anilids der Chloressigsäure [1]) besitzt.

Das Chloracetanilid wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in weissen glänzenden Blättchen erhalten, die im Vacuum getrocknet bei 134—135° schmelzen, und sublimierbar sind.

0,2040 gr gaben 0,4232 gr CO_2
0,0868 „ H_2O
0,1618 „ „ 12,2 ccm N (17° 731 mm)

C_8H_8ONCl Ber.: C: 56,6% H: 4,7% N: 8,2%
Gef.: „ 56,6 „ „ 4,7 „ „ 8,4 „

Methoxyacetanilid.



$= CH_3O.CH_2.CONHC_6H_5 + CO_2 + N_2.$

Kocht man die Ketosäure in wenig verdünntem Methylalkohol, bis die Gasentwicklung in der Hauptsache vorüber

[1]) Ber. 8. 1153 [1875].

ist, und lässt erkalten, so scheiden sich farblose Nadelbüschelchen aus. Nach 1—2 stündigem Stehen wird die Lösung durch Absaugen von den Krystallen getrennt und mit viel Wasser versetzt. Nachdem das daraus abgeschiedene Oel sich am Boden abgesetzt hat, giesst man das Wasser oben ab, und lässt das Oel in der Kälte oder im Vacuum erstarren, und krystallisiert es hierauf aus Ligroïn (Siedep. 35°—70°) um. Es krystallisiert bei langsamem Erkalten der Lösung in derben durchsichtigen prismatischen Nadeln, die bei 58° schmelzen. Nach Zusammensetzung, Aussehen und Eigenschaften ist dieser Körper das Anilid der Methoxyessigsäure [1]).

0,2088 gr gaben 0,5008 gr CO_2
0,1210 „ H_2O
0,2848 „ „ 22 ccm N (14° 735 mm)

$C_9H_{11}O_{12}N$; Ber.: C: 65,5 % H: 6,6 % N: 8,5 %
Gef.: „ 65,4 „ „ 6,6 „ „ 8,8 „

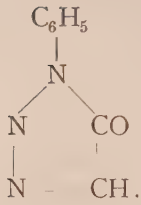
Das Methoxyacetanilid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, in heissem Wasser; schwer löslich in Ligroïn.

Ein Vergleich dieses Spaltungsproduktes mit synthetisch dargestelltem Methoxyacetanilid zeigte, dass beide Körper identisch sind: Die durch Eintragen von Chloressigsäure in Natriummethylatlösung dargestellte Methoxyessigsäure [2]) wurde mit Anilin solange auf 130° erhitzt, bis kein Entweichen von Wasser mehr bemerkbar war (2—3 Stunden). Das erhaltene Produkt wurde aus Ligroïn umkrystallisiert. Die Krystalle glichen an Aussehen, Form und Löslichkeit den oben beschriebenen. Beide Körper, sowie eine Mischung derselben schmolzen gleichzeitig bei 58°.

---

[1]) Lambling, Bull. d. l. soc. chim. [3] Bd. 17.
[2]) Heintz, I. pr. Ch. 1859.

Nebenproduct: $C_{17}H_{14}O_4N_4$.

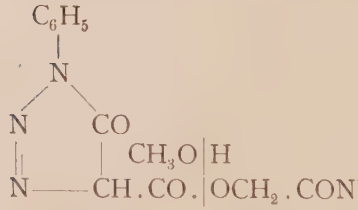


Das bei der Darstellung des Methoxyacetanilids entstehende Nebenproduct wird, nachdem es durch Absaugen von der Lösung des Methoxyacetanilids getrennt worden, aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weisse wollige Nadeln, die bei 168° schmelzen. Es ist löslich in heissem Alkohol; beim Kochen mit Natronlauge löst es sich unter Abspaltung von Anilin. Die Ausbeute beträgt ca. 10% der angewandten Ketosäure.

I. 0,1948 gr gaben 0,4316 gr CO_2. 0,0642 gr H_2O
II. 0,1642 „ „ 0,3630 „ „ 0,0606 „ „
0,2108 „ „ 31,6 ccm N (22° 733 mm)

$C_{17}H_{14}O_4N_4$ Ber.: C: 60,3% H: 4,1% N: 16,5%
Gef.: I. „ 60,4 „ „ 3,7 „ „ 16,4 „
II. „ 60,3 „ „ 4,1 „

Spaltung mit Natriummethylat.



1,6 gr dieses Körpers wurden in wenig Methylalkohol gelöst und zu der methylalkoholischen Lösung der für ein Molekül berechneten Menge Natrium zugegeben. Die Lösung wurde in einer Schaale bei gew. Temperatur stehen gelassen, wobei sich allmählich ein Niederschlag abschied. Es wurde

bis zur Trockene verdunstet und der feste Rückstand mit Aether unter gelindem Erwärmen ausgezogen. Der Rückstand war das Natriumsalz des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters (s. S. 31). Aus dessen wässriger Lösung fiel mit Salzsäure der Enolester vom Schmp. 72° resp. der Ketoester vom Schmp. 82° aus.

Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen Körper, der aus Benzol in prismatischen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° krystallisierte. Derselbe ist mit dem oben (S. 40) beschriebenen Körper identisch, demnach Glycolsäureanilid.

0,1998 gr gaben 0,4647 gr CO_2
0,1058 „ H_2O.
$C_8H_9O_2N$. Ber.: C: 63,6% H: 5,9%.
Gef: „ 63,4 „ „ 5,9 „
Ausbeute Natriumsalz: 1,0 gr Ber.: 1,1 gr
Glycolsäureanilid: 0,4 „ „ 0,7 „

Nebenproduct bei der Darstellung des Phenyltriazolon-carbonsäuremethylesters.

Das bei der Condensation von Malonsäuremethylester mit Diazobenzolimid erhaltene Nebenproduct[1]) ist eine Säure, deren Constitution jedoch wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht aufgeklärt werden konnte. Ihre Trennung vom Ester erfolgt entweder durch Umkrystallisieren aus Ligroïn, worin diese Säure unlöslich ist, oder durch Ausziehen mit kalter verdünnter Soda, wobei die Säure in Lösung geht. Sie kann aus viel heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 232°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_8O_5N_2$.

I. 0,3664 gr gaben 0,5570 gr CO_2. 0,1324 gr H_2O
II. 0,2643 „ „ 0,4024 „ „ 0,0916 „ „
III. 0,1972 „ „ 0,3036 „ „ 0,0708 „ „

[1]) Bei Anwendung von 132 gr Malonsäureester entstehen 10—15 gr dieses Productes.

I. 0,3025 gr gaben 37,8 ccm N (16° 734 mm)
II. 0,3006 „ „ 36,6 „ „ (15° 737 „)
III. 0,3236 „ „ 40,4 „ „ (21° 743 „)

$C_7H_8O_5N_2$. Ber.: C: 42,0% H: 4,0% N: 14,0%
Gef.: I. „ 41,5 „ „ 4,0 „ „ 14,0 „
II. „ 41,5 „ „ 3,9 „ „ 13,8 „
III. „ 41,9 „ „ 3,9 „ „ 13,9 „

Die Säure ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich; schwer löslich in heissem Wasser, etwas leichter in Alkohol; löslich in Soda.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. In Soda-alkalischer Lösung entfärbt sie Kaliumpermanganatlösung sofort. Nach Zugabe von soviel Permanganat, als einem Aequivalent Sauerstoff entspricht, wird dasselbe nicht mehr momentan entfärbt.

Die Säure ist einbasisch, wenn die einfache Formel $C_7H_8O_5N_2$ zu Grunde gelegt wird:

0,2338 gr verbrauchten (in Wasser aufgeschlämmt) bei der Titration mit Phenolphtaleïn als Indicator 12,1 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

Berechnet für einbasisch: 11,7 ccm.

Zwecks Feststellung der Constitution wurde versucht, durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt zu einem einfacheren Derivat zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde die Säure (ca. 2 gr.) in einem Kolben in ein auf 250°—260° erhitztes Oelbad getaucht, wobei sie teilweise sublimierte. Der grösste Teil schmolz unter lebhafter Gasentwicklung zu einem braunen Oel. Nachdem die Gasentwicklung schwächer geworden, wurde die noch flüssige Masse mit Seesand vermischt, um ein Zusammenbacken zu verhindern und nach dem Erkalten wiederholt mit absolutem Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess nach dem Eindunsten ein gelbes dickflüssiges Oel von eigentümlichem Geruch. Bei mehrtägigem Stehen schieden sich daraus kleine glänzende Blättchen aus. Dieselben wurden schliesslich auf dem Thontteller von anhängendem Oel soweit als möglich befreit, in

ganz wenig Aether gelöst und mit einigen Tropfen Ligroïn (Sdp. 35—70°) vorsichtig ausgefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt zwischen 86° und 91°. Wegen der geringen Menge dieses Körpers (aus 6 gr Säure wurden 0,3 gr erhalten) musste von öfterem Umkrystallisieren abgesehen werden. Aus der Analyse konnte keine Formel gefunden werden:

0,1424 gr gaben 0,2398 gr CO_2
0,0642 „ H_2O
0,1326 „ „ 20 ccm N (16° 736 mm)
Gef.: C: 45,9% H: 5,0% N: 17,0%.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol; unlöslich in Ligroïn.

Es gelang noch auf anderem Weg ein Spaltungsproduct der Säure zu erhalten: 2 gr derselben wurden mit etwa 15 ccm rauchender Salzsäure einen Tag lang im Einschmelzrohr auf 150°—170° erhitzt. Beim Eindunsten der salzsauren Lösung hinterblieb eine krystallinische an der Luft zerfliessende Masse, die in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich ist.

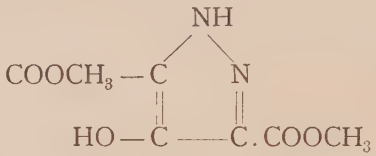
Das entstandene Product ist ein Chlorhydrat, das aus absolutem Alkohol-Aether in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°—151° krystallisiert. Es ist sehr hygroskopisch, in Wasser oder Alkohol sehr leicht löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_5ON_2Cl$.

0,3042 gr gaben 0,3372 gr CO_2
0,1164 „ H_2O
0,2550 „ „ 51,2 ccm N (18° 736 mm)
0,1800 „ „ 0,2138 gr Ag Cl.
$C_3H_5ON_2Cl$. Ber.: C: 30,0% H: 4,1% N: 23,2% Cl: 29,4%
Gef.: „ 30,2 „ „ 4,3 „ „ 22,5 „ „ 29,4 „

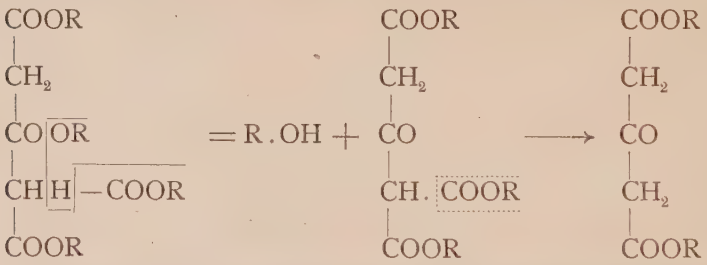
Aus dem Chlorhydrat konnte die Base nicht dargestellt werden.

Weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser Säure konnten wegen der geringen Menge des Versuchs-

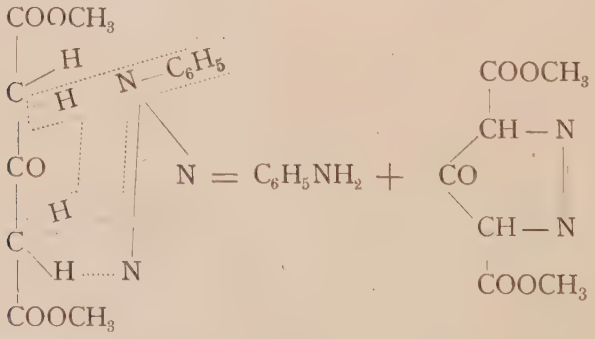
materials nicht mehr angestellt werden. Doch wäre vielleicht bei Annahme der einfachen Molekularformel $C_7H_8O_5N_2$ folgende Constitution der Säure denkbar:



Die Entstehung dieses 4-Pyrazolon-3.5-dicarbonsäuredimethylesters wäre dann etwa folgendermassen zu erklären: 1 Mol. Malonester kondensiert sich mit einem zweiten Molekül zu Acetontricarbonsäureester[1]), der durch Abspaltung einer Carboxymethylgruppe in den Acetondicarbonsäuremethylester übergeht, nach folgender Gleichung:

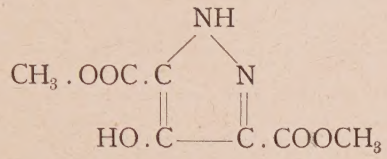


An diesen Acetondicarbonsäureester lagert sich Diazobenzolimid an, wobei unter Abspaltung von Anilin ein Ringschluss stattfindet:



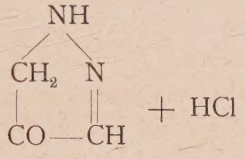
[1]) Willstätter, Ber. **32.** 1272.

Da das entstehende Product eine Säure ist und in alkalischer Lösung Permanganat entfärbt, so müsste eine Umlagerung in eine diesen Thatsachen entsprechende Formel:



angenommen werden.

Dem durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr entstandenen Chlorhydrat $C_3H_4ON_2 . HCl$ wäre dann die Structur



zu erteilen.

Ein Körper von dieser Konstitution ist bekannt. Es ist das von Wolff und Lüttringhaus[1]) beschriebene 4-Hydroxypyrazol bezw. dessen Chlorhydrat. Dieses und das oben beschriebene Chlorhydrat zeigen von einer geringen Schmelzpunktdifferenz abgesehen eine sehr grosse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften, so dass eine Identität der beiden Körper nicht unwahrscheinlich ist.

Die Untersuchungen hierüber werden fortgesetzt.

---

[1]) Ann. d. Chem. **313.** 10.

Inhalts-Verzeichnis.

Theoretischer Teil.

Seite

Condensation von Diazobenzolimid mit Oxalessigester 6
Condensation von Diazobenzolimid mit Malonester 7
Zusammenstellung von Desmotropiefällen . . . . . 9—15
1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester 15
1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäuren 18
1-Phenyl-5-oxytriarol 20
Reactionen mit Phenylcyanat 21
„ „ Phenylhydrazin 22
„ „ Benzoylchlorid 23
„ „ Diazobenzolchlorid 24
Spaltungsproducte 25

Experimenteller Teil.

Condensation von Diazobenzolimid mit Oxalessigester 27
Condensation von Diazobenzolimid mit Malonsäuremethylester 28
1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester 28
1-Phenyl-5-oxy-1 2 3-triazol-4-carbonsäuremethylester 29
Condensation von Diazobenzolimid mit Malonsäureäthylester . 33
1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäure 34
1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäure 35
1-Phenyl-5-oxytriazol 39
Reactionen der Enolformen mit Phenylcyanat 41
„ „ „ „ Phenylhydrazin 41
„ „ „ „ Benzoylchlorid 42
„ „ „ „ Diazobenzolchlorid 43
Spaltungsproducte 46
Nebenproduct bei der Darstellung des Phenyltriazoloncarbonsäuremethylesters 49